

# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

HONZO Etal December 12,2003 BSKB, LLP December 12,2003 OO45-030-1P LOF 1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2003年 5月16日

出 願 番 号 Application Number:

特願2003-139212

[ST. 10/C]:

[JP2003-139212]

出 願 人
Applicant(s):

三菱重工業株式会社

2003年 8月18日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 今井康



【書類名】

特許願

【整理番号】

200300345

【提出日】

平成15年 5月16日

【あて先】

特許庁長官 殿

【国際特許分類】

B01D 53/34

【発明者】

【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工

業株式会社 広島研究所内

【氏名】

本城 新太郎

【発明者】

【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工

業株式会社 広島研究所内

【氏名】

飯田 耕三

【発明者】

【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工

業株式会社 広島研究所内

【氏名】

岡田 健一

【発明者】

【住所又は居所】

広島県三原市糸崎町5007番地 三菱重工業株式会社

プラント・交通システム事業センター内

【氏名】

竹内 康浩

【発明者】

【住所又は居所】 広島県三原市糸崎町5007番地 三菱重工業株式会社

プラント・交通システム事業センター内

【氏名】

田畑 正敬

【特許出願人】

【識別番号】

000006208

【氏名又は名称】 三菱重工業株式会社

-**4**()

【代理人】

【識別番号】 100100077

【弁理士】

【氏名又は名称】 大場 充

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 085823

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0207499

【プルーフの要否】 要

【書類名】

明細書

【発明の名称】

排ガス処理方法、排ガス処理システム及び触媒酸化装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃焼排ガスに含まれる金属水銀を塩化水銀に変える酸化処理と、

前記塩化水銀を水に溶解させることにより前記燃焼排ガスから水銀を除去する 水銀除去処理と、を含む排ガス処理方法であって、

前記酸化処理を行う酸化触媒を複数設け、前記酸化処理を行っている間に、少なくとも一つの前記酸化触媒は前記酸化処理の対象とせずに触媒性能回復処理を行うことを特徴とする排ガス処理方法。

【請求項2】 前記触媒性能回復処理は、前記酸化触媒に付着した化合物を 分解又は除去するものであることを特徴とする請求項1に記載の排ガス処理方法。

【請求項3】 前記化合物の分解温度以上の温度のガスを前記酸化触媒に供給することを特徴とする請求項2に記載の排ガス処理方法。

【請求項4】 燃焼装置で発生した排ガスに含まれる有害微量物質を除去する排ガス処理システムにおいて、

前記排ガス中に含まれる $NO_x$ を $N_2$ に変換して除去する第1の除去手段と、

前記第1の除去手段を通過した前記排ガスに含まれる金属水銀を酸化触媒の存在下で塩化水銀に酸化処理する触媒酸化手段と、

前記触媒酸化手段を通過した前記排ガスに含まれる塩化水銀及びSOxを気液接触させることにより除去する第2の除去手段とを備え、

前記触媒酸化手段は、各々独立して酸化処理する複数の前記酸化触媒を備えるとともに、複数の前記酸化触媒に対して性能回復用ガスを選択的に供給する回復用ガス供給手段を備えることを特徴とする排ガス処理システム。

【請求項5】 所定の前記酸化処理を終えた前記酸化触媒には前記性能回復 用ガスを供給することを特徴とする請求項4に記載の排ガス処理システム。

【請求項6】 前記性能回復用ガスが所定時間供給された前記酸化触媒は、 前記性能回復用ガスの供給停止直後又は所定時間経過後に酸化処理が再開される ことを特徴とする請求項5に記載の排ガス処理システム。

【請求項7】 前記酸化触媒に対して酸化処理を行う時間よりも前記性能回復用ガスを供給する時間を短く設定するとともに、前記各酸化触媒による酸化処理の開始タイミングが異なることを特徴とする請求項6に記載の排ガス処理システム。

【請求項8】 所定の前記酸化触媒については前記酸化処理及び前記性能回復用ガスの供給を行わない待機状態を設けることを特徴とする請求項6又は7に記載の排ガス処理システム。

【請求項9】 前記性能回復用ガスを生成する燃焼装置を備えていることを 特徴とする請求項4~8のいずれかに記載の排ガス処理システム。

【請求項10】 前記触媒酸化手段は、前記酸化触媒と前記第2の除去手段との間に、前記酸化触媒を通過した前記性能回復用ガスが導入される湿式集塵装置を備えることを特徴とする請求項4~8のいずれかに記載の排ガス処理システム。

【請求項11】 前記湿式集塵装置からの排液を前記第2の除去手段の吸収 液に混合して石膏を生成する石膏生成手段を備えることを特徴とする請求項10 に記載の排ガス処理システム。

【請求項12】 燃焼排ガスが供給されることにより金属水銀を酸化する酸化触媒を備えるとともに、酸化処理に伴って付着した化合物の存在により酸化性能の劣化した前記酸化触媒に加熱ガスを供給して酸化性能を回復する触媒酸化装置であって、

前記燃焼排ガスが各々独立して流通する複数の酸化室と、

複数の前記酸化室内の各々に配設された前記酸化触媒と、

複数の前記酸化室内であってかつ前記酸化触媒の上流に配設された第1の流路 開閉手段と下流に配設された第2の流路開閉手段と、

前記各酸化触媒に前記加熱ガスを選択的に供給する加熱ガス供給路と、を備えたことを特徴とする触媒酸化装置。

【請求項13】 前記第1の流路開閉手段及び前記第2の流路開閉手段が閉じて前記燃焼排ガスの供給が停止している前記酸化触媒へ、前記加熱ガス供給路

から前記加熱ガスを供給することを特徴とする請求項12に記載の触媒酸化装置。

【請求項14】 前記第1の流路開閉手段と前記酸化触媒との間に前記加熱ガスが流入し、流入した前記加熱ガスが前記酸化触媒を通過し、かつ前記酸化触媒を通過した前記加熱ガスは前記酸化触媒と前記第2の流路開閉手段との間を通じて排出されることを特徴とする請求項13に記載の触媒酸化装置。

## 【発明の詳細な説明】

[0001]

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、排ガス、特に燃料として石炭又は重油を燃焼させた排ガス中に含まれる水銀を除去することのできる排ガス処理方法及び排ガス処理システムに関するものである。

[0002]

## 【従来の技術】

従来の排ガス処理システムを図12に基づいて説明する。

[0003]

 $4 \text{ NO} + 4 \text{ NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{ N}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} \cdots (1)$ 

 $NO + NO_2 + 2 NH_3 \rightarrow 2 N_2 + 3 H_2O \cdots (2)$ 

[0004]

脱硝された排ガスは、エアヒータ116、熱交換器117を経て、電気集塵器118で煤塵を除去した後、湿式脱硫装置119でSO2の除去が行われる。ここで、石炭や重油焚き排ガス中には水銀等の有害微量物質が存在しているが、なかでも水銀は一般的に除去が困難である。水銀は、主に排ガス中に金属水銀(Hg)あるいは塩化水銀(Hg2Cl2又はHgCl2)で存在すると考えられてい

る。このとき、水銀の形態が $Hg_2Cl_2$ あるいは $HgCl_2$ である場合には、湿式脱硫装置119で気液接触することによって排ガスの $Hg_2Cl_2$ あるいは $HgCl_2$ が水に溶解するために、水銀が除去される。しかし、水銀が金属水銀の形態である場合には水に溶解しにくいために、水銀の除去率は低く、そのまま熱交換器120を経て煙突121より排出される。ここで、熱交換器120では、湿式脱硫装置119前段の熱交換器117で回収した熱エネルギーによって、温度低下した燃焼排ガスを加熱する。

## [0005]

以上の問題点に対して、本願出願人は、HClの存在下において以下の(3)式に示す反応により排ガス中の金属水銀が脱硝触媒上でHgCl<sub>2</sub>に変換できることを見出した。そこで、特許文献1(特開平10-230137号公報)において、脱硝装置114の前流において、水銀を含む排ガスにHCl等の水銀塩素化剤を添加することによって脱硝触媒上で金属水銀を水溶性の大きい塩素化合物に変換し、脱硝装置114の後流に設けられた湿式脱硫装置119により水銀を高効率で除去する方法を提案している。

 $H g + H C l + 1 / 2 O_2 \rightarrow H g C l_2 + H_2 O \cdots (3)$ 

## [0006]

ところが、脱硝装置114は使用温度が300~450℃と限られるため、C 1含有量の少ない燃料では塩化水銀が安定となるよう過剰に塩素化剤(HCl等 )を添加する必要があった。しかるに、必要以上の塩素化剤を添加することは、 システム中の煙道や後流装置の腐食原因となってしまい、最終的にはプラント設 備の寿命を短くしてしまうことが懸念される。

### [0007]

そこで本願出願人は、特許文献2(特開2003-53142号公報)において、金属水銀を固体触媒により反応温度300℃以下で塩化水銀に酸化した後、アルカリ吸収液によって水銀を除去することにより、C1含有量の少ない燃料であっても塩素化剤(HC1等)を添加することなく金属水銀を安定して塩化水銀に酸化することのできる排ガス処理方法及び装置を提案している。

#### [0008]

図13に特許文献2に開示された排ガス処理システムの構成を示している。

図13の排ガス処理システムにおいて、ボイラー231の後流には、脱硝装置232、エアヒータ233、集じん器234、熱エネルギーを回収する熱交換器235、触媒酸化装置236、湿式脱硫装置237、再加熱器238、煙突239が順次配置されている。また、この排ガス処理システムは、触媒酸化装置236の入口aのガス温度及び出口bのHg濃度が信号として送られる温度制御装置240、この温度制御装置240からの流量調整信号が送られる熱媒流量調整弁241を備えている。

#### [0009]

図13に示す排ガス処理システムは、触媒酸化装置236の入口aのガス温度及び/又は出口bの金属水銀または塩化水銀濃度により、触媒酸化装置236のガス温度を前流に設置した熱交換器235に供給する熱媒の量を調節することで最適な温度に制御するものである。ガス温度を検出して制御する場合、触媒酸化装置236の入口aでのガス温度を検出し、温度制御装置240にて燃料の種類によって予め設定されている基準温度と比較し、その変化量から流量調整信号が熱媒流量調整弁241に送られる。熱媒流量調整弁241の調整によって、熱交換器235に供給される熱媒量が変化し、熱交換器235出口のガス温度は適正な温度に制御される。

#### [0010]

このように、図13に示す排ガス処理システムは、SO<sub>x</sub>及び水銀を含有する 燃焼排ガス中の金属水銀を、固体触媒により反応温度300℃以下で塩化水銀に 酸化する触媒酸化装置236と、アルカリ吸収液によって水銀を除去する湿式脱 硫装置237と、金属水銀を塩化水銀に酸化するときの前記反応温度を制御する 温度制御装置240等を具備しているため、熱交換器235出口のガス温度を適 正な温度に制御でき、もってC1含有量の少ない燃料であっても、また塩素化剤 (HC1等)を添加することなく金属水銀を安定して塩化水銀に酸化して排ガス 中の金属水銀を有効に除去できる。

## [0011]

#### 【特許文献1】

特開平10-230137号公報(図3)

## 【特許文献2】

特開2003-53142号公報(図1)

## [0012]

## 【発明が解決しようとする課題】

ところが、特開2003-53142号公報に開示された排ガス処理システムを検討する過程で、水銀の除去性能が経時的に劣化することが判明した。そこで本発明は、300℃以下の低温域で水銀を酸化することを前提とし、かつ連続操業においても水銀の除去性能の劣化を抑制することのできる排ガス処理方法の提供を課題とする。また本発明は、そのような排ガス処理方法を実現する排ガス処理システムの提供を課題とする。

## [0013]

#### 【課題を解決するための手段】

本発明者等は水銀の除去性能が経時的に劣化する原因を検討した。その結果、酸化触媒に硫安あるいは酸性硫安(以下、両者を含めて単に硫安と称する)が付着していることを確認した。この硫安は、脱硝装置に導入される $NH_3$ と排ガス中に含まれる $SO_2$ とが結び付いて生成されるものと解される。また、排ガス中には $SO_2$ のほかに微量の $SO_3$ が含まれているが、この $SO_3$ が酸化触媒の細孔内に凝集しているのが観察された。したがって、付着した硫安及び凝集した $SO_3$ が酸化触媒の性能劣化の原因と解される。

## [0014]

酸化触媒の性能を維持するためには、硫安及びSO3を除去することにより酸化性能の回復をする必要がある。そのための手法として水洗をすることが考えられる。しかし、水洗後に酸化触媒を乾燥するためのエネルギーが膨大になる。また、水洗を繰り返すことにより、酸化触媒の強度低下及び酸化触媒中に含まれる活性金属の溶出が懸念される。そのため、水洗は、酸化触媒の再生方法として現実的な方法ではない。

#### [0015]

一方で、酸化性能の回復は、排ガス処理システムの稼動中に行うことが望まれ

る。酸化性能の回復のために排ガス処理システムの稼動を停止したのでは、効率のよい排ガス処理を実現することができないからである。排ガス処理システムの稼動中に酸化性能の回復を行うためには、酸化触媒を少なくとも2系列設け、一方の酸化触媒により水銀を酸化しつつ、他方の酸化性能の回復を行うことが考えられる。この場合、前記他方の酸化性能の回復完了までの時間が長くかかると、前記一方の酸化触媒の性能劣化が顕著となる。したがって、より短時間で酸化性能の回復が完了する手法を採用する必要がある。

#### [0016]

本発明者等は、低温域で水銀を酸化することにより性能の劣化した酸化触媒に 例えば350℃程度の温度のガスを通気させる実験を行った。詳しくは後述する が、その結果、性能劣化まで要した時間の1/3程度の時間で酸化触媒の性能を 回復できることを知見するに到った。

本発明は以上の知見に基づくものであり、燃焼排ガスに含まれる金属水銀を塩化水銀に変える酸化処理と、前記塩化水銀を水に溶解させることにより前記燃焼排ガスから水銀を除去する水銀除去処理と、を含む排ガス処理方法であって、前記酸化処理を行う酸化触媒を複数設け、前記酸化処理を行っている間に、少なくとも一つの前記酸化触媒は前記酸化処理の対象とせずに触媒性能回復処理を行うことを特徴とする排ガス処理方法である。

#### [0017]

本発明における前記触媒性能回復処理は、前記酸化触媒に付着した化合物を分解又は除去するものである。この化合物は、少なくとも、硫安及びSO3を含んでいる。

したがって、本発明における前記触媒性能回復処理は、前記化合物の分解温度 以上の温度のガスを前記酸化触媒に供給するものとすることが望ましい。このガスの供給により、硫安及びSO3は分解されるか又は酸化触媒から遊離する。

#### [0018]

本発明は以上の排ガス処理方法を実現することのできる以下の排ガス処理システムを提供する。この排ガス処理システムは、燃焼装置で発生した排ガスに含まれる有害微量物質を除去するものであって、前記排ガス中に含まれる $NO_x$ を $N_2$ 

に変換して除去する第1の除去手段と、前記第1の除去手段を通過した前記排が スに含まれる金属水銀を酸化触媒の存在下で塩化水銀に酸化処理する触媒酸化手 段と、前記触媒酸化手段を通過した前記排がスに含まれる塩化水銀及びSOxを 気液接触させることにより除去する第2の除去手段とを備えている。そして、前 記触媒酸化手段は、各々独立して酸化処理する複数の前記酸化触媒を備えるとと もに、複数の前記酸化触媒に対して性能回復用ガスを選択的に供給する回復用ガ ス供給手段を備えることを特徴としている。

#### [0019]

本発明の排ガス処理システムにおいて、所定の前記酸化処理を終えた前記酸化 触媒には前記性能回復用ガスを供給することができる。そして、前記性能回復用 ガスが所定時間供給された前記酸化触媒は、前記性能回復用ガスの供給停止直後 又は所定時間経過後に酸化処理を再開させることができる。

このように、本発明では、酸化触媒にて酸化処理及び性能回復処理を交互に繰り返すことができる。このとき、前記酸化触媒に対して酸化処理を行う時間よりも前記性能回復用ガスを供給する時間を短く設定するとともに、複数の前記酸化触媒による酸化処理の開始タイミングを異ならせることができる。そうすると、排煙処理システム全体として連続的に酸化処理を行うとともに、同時に2以上の酸化触媒で酸化処理を行うことができ、かつ性能回復処理を行うことが可能となる。

#### [0020]

本発明の排ガス処理システムにおいて、所定の前記酸化触媒については前記酸化処理及び前記性能回復用ガスの供給を行わない待機状態を設けることが望ましい。例えば、酸化触媒を4系統設け、その中の1つについては、他の酸化触媒に不具合が生じたときに用いるバックアップとして機能させるのである。

本発明の排ガス処理システムにおいては、前記性能回復用ガスを生成する燃焼 装置を備えることができる。

#### [0021]

本発明の排ガス処理システムにおいて、前記触媒酸化手段は、前記酸化触媒と 前記第2の除去手段との間に、前記酸化触媒を通過した前記性能回復用ガスが導 入される湿式集塵装置を備えることが望ましい。性能回復用ガスには酸化触媒から除去したSO3、NH3等が含まれており、これを性能回復用ガスから分離するためである。

本発明の排ガス処理システムは、前記湿式集塵装置からSO<sub>3</sub>、NH<sub>3</sub>等を含む 排液が排出されるが、この排液を前記第2の除去手段の吸収液に混合して石膏を 生成する石膏生成手段を備えることができる。湿式集塵装置からの排液は、第2 の除去手段の吸収液に、その一部又は全部を用いることができる。

## [0022]

本発明は、上述した排ガス処理システムに適用される酸化触媒装置として以下のものを提供する。この酸化触媒装置は、燃焼排ガスが供給されることにより金属水銀を酸化する酸化触媒を備えるとともに、酸化処理に伴って付着した化合物の存在により酸化性能の劣化した前記酸化触媒に加熱ガスを供給して酸化性能を回復する触媒酸化装置である。そして、この触媒酸化装置は、前記燃焼排ガスが独立して流通する複数の酸化室と、複数の前記酸化室内の各々に配設された前記酸化触媒と、複数の前記酸化室内であってかつ前記酸化触媒の上流に配設された第1の流路開閉手段と下流に配設された第2の流路開閉手段と、前記各酸化触媒に前記加熱ガスを選択的に供給する加熱ガス供給路と、を備えたことを特徴としている。

## [0023]

本発明の触媒酸化装置は、前記第1及び第2の流路開閉手段が閉じて前記燃焼排ガスの供給が停止している前記酸化触媒へ、前記加熱ガス供給路から前記加熱ガスを供給する形態とすることが望ましい。このとき、前記第1の流路開閉手段と前記酸化触媒との間に前記加熱ガスが流入し、流入した前記加熱ガスが前記酸化触媒を通過し、かつ前記酸化触媒を通過した前記加熱ガスは前記酸化触媒と前記第2の流路開閉手段との間を通じて排出されることが望ましい。

#### [0024]

#### 【発明の実施の形態】

以下、添付図面に示す実施の形態に基づいてこの発明を詳細に説明する。 <第1の実施の形態> 図1及び図2は、本実施の形態における排ガス処理システム1の構成を示すフローチャートである。排ガス処理システム1は、ボイラ2から排出される排ガス中に含まれるNOx、SOxを除去するとともに、水銀を除去するものである。

図1及び図2に示すように、排ガス処理システム1は、ボイラ2に付帯する脱硝装置3を有している。ボイラ2から排出された排ガスは脱硝装置3にて脱硝処理され、さらに、エアヒータ4を経た後に集塵機5に導入される。集塵機5を経た排ガスは、触媒酸化装置6及び熱交換器7を経た後に脱硫吸収塔8に導入される。脱硫吸収塔8を経た排ガスは、再加熱器9を経由して煙突10から大気中に放出される。

#### [0025]

エアヒータ4を経て例えば160℃以下の温度になった排ガスが導入される集 塵機5は、粗集塵できるものであればよく、特に限定されない。

水銀が除去された排ガスが導入される脱硫吸収塔 8 は、一般に排煙処理で用いられている湿式の脱硫装置や吸収塔の前段に冷却塔を設置した脱硫装置を用いることができ、特に限定されるものではない。脱硫吸収塔 8 から排出される排ガスは、例えば 5 0 ~ 6 0 ℃に温度低下している。

### [0026]

脱硫吸収塔8の後流に位置する再加熱器9は、例えば50~60℃に温度低下した排ガスを、例えば90~100℃程度の温度まで加熱する。温度低下した排ガスをそのまま煙突10から大気中に放出すると、水蒸気による白煙が発生する問題があるためである。そこで、再加熱器9でこの問題が生じない温度まで加熱する。

熱交換器7と再加熱器9は、所定の熱媒を媒体として熱エネルギーを交換する

方式のガスヒータで構成されている。ここで、熱交換器 5 と再加熱器 9 はそれぞれ排ガスの温度を冷却、加熱するものであればよく、別々の系統であっても直接 熱交換するガスガスヒータであってもよい。

#### [0027]

集塵機 5 と熱交換器 7 の間に配設された触媒酸化装置 6 は、排ガス中に含まれる金属水銀(Hg)を塩化水銀(Hg2Cl2又はHgCl2)に酸化させる機能を有している。また、触媒酸化装置 6 は、金属水銀を酸化した酸化触媒の酸化性能を回復させる再生機能を有している。この 2 つの機能を発揮するために、触媒酸化装置 6 は、以下の構成を備えている。なお、触媒酸化装置 6 は熱交換器 7 と脱硫吸収塔 8 の間に配設してもよい。

### [0028]

触媒酸化装置 6 は、集塵機 5 から排出された排ガスが供給される触媒酸化装置本体 2 0 を備えている。触媒酸化装置本体 2 0 は、各々独立して酸化処理を行うことのできる 2 つ(図中の上下)の酸化室 R 1 及び R 2 に仕切り壁Wによって区分されており、その一方の酸化室 R 1 には第1の酸化触媒 2 1 が、また他方の酸化室 R 2 には第2の酸化触媒 2 2 が配設されている。ボイラ 2 から排出された排ガス中には、燃料中の C 1 成分が H C 1 として含有されており、第1の酸化触媒 2 1 及び第2の酸化触媒 2 2 上で、排ガス中に含まれる金属水銀は前述した(3)式により塩化水銀に酸化される。

酸化触媒としては、 $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $WO_3$ の少なくとも1種類及び/又はゼオライトなどのポーラスな担体に、Pt, Ru, Rh, Rd, Ir, V, W, Mo, Ni, Co, Fe, Cr, Cu, Mn のうち少なくとも1種類(活性種)を担持した触媒を用いることができる。

また、酸化触媒としてはSi, Ti, Zrから選択される少なくとも1種の水酸化物若しくは酸化物及び/又はAlの水酸化物もしくは酸化物等の担体に、Ni, Ru, Rh, Pd, Ptから選択される少なくとも1種の金属及び硫酸銀もしくは硫酸銀の前駆物質とを含有させ、焼成安定化して得た固体触媒を用いることもできる。ただし、これはあくまで例示であって、他の触媒を用いることを排除するものではない。

## [0029]

第1の酸化触媒21及び第2の酸化触媒22を基準として、その上流側には各々第1の上流ダンパ23及び第2の上流ダンパ24が配設されている。また、第1の酸化触媒21及び第2の酸化触媒22を基準として、その下流側には各々第1の下流ダンパ25及び第2の下流ダンパ26が配設されている。

第1の上流ダンパ23は、集塵機5を経た排ガスの第1の酸化触媒21への供給を制御する。図1に示す第1の上流ダンパ23は、集塵機5を経た排ガスに対しては「開」の状態であって、かつ性能回復ガスに対してダンパ30は「閉」の状態にある。したがって、集塵機5を経た排ガスは第1の酸化触媒21に供給される。一方、図2に示す第1の上流ダンパ23は、集塵機5を経た排ガスに対しては「閉」の状態であり、かつ性能回復ガスに対してダンパ30は「開」の状態にある。したがって、燃焼炉27からの性能回復ガスは第1の酸化触媒21に供給されるが、集塵機5を経た排ガスの第1の酸化触媒21への供給は阻止される。

### [0030]

同様に、第2の上流ダンパ24は、集塵機5を経た排ガスの第2の酸化触媒22への供給を制御する。また、図1に示す第2の上流ダンパ24は、集塵機5を経た排ガスに対しては「閉」の状態であり、かつ性能回復ガスに対してダンパ31は「開」の状態にある。したがって、燃焼炉27からの性能回復ガスは第2の酸化触媒22に供給されるが、集塵機5を経た排ガスの第2の酸化触媒22への流入は阻止される。一方、図2に示す第2の上流ダンパ24は、集塵機5を経た排ガスに対しては「開」の状態であり、かつ性能回復ガスに対してダンパ31が「閉」であるので、燃焼炉27からの性能回復ガスは第2の酸化触媒22への供給は阻止されるが、集塵機5を経た排ガスは第2の酸化触媒22へ供給される。

#### [0031]

第1の下流ダンパ25は、第1の酸化触媒21を通過した排ガスを熱交換器7に向けて排出するか、又は第1の酸化触媒21を通過した性能回復ガスを後述する冷却塔34に向けて排出するかを制御する。図1は第1の酸化触媒21を通過した排ガスを熱交換器7に向けて排出する状態を示し、図2は第1の酸化触媒21を通過した性能回復ガスを冷却塔34に向けて排出する状態を示している。

第2の下流ダンパ26も同様に、第2の酸化触媒22を通過した排ガスを熱交換器7に向けて排出するか、又は第2の酸化触媒22を通過した性能回復ガスを冷却塔34に向けて排出するかを制御する。図1は第2の酸化触媒22を通過した排ガスを冷却塔34に向けて排出する状態を示し、図2は第2の酸化触媒22を通過した性能回復ガスを熱交換器7に向けて排出する状態を示している。

## [0032]

触媒酸化装置6は、燃焼炉27を備えている。燃焼炉27は、酸化性能が劣化 した第1の酸化触媒21及び第2の酸化触媒22の性能を回復するための性能回 復ガスを燃料の燃焼により生成する。性能回復ガスは、酸性硫安の分解温度が2 20℃であることから、220℃以上の温度とすることが望ましい。一方で、必 要以上に高い温度にすると、酸化触媒を焼成して比表面積を低下させるおそれが あるため、500℃以下にすることが望ましい。さらに望ましい性能回復ガスの 温度は300~400℃である。燃焼炉27に接続された流路Laは、途中で流 路L1とL2に分岐している。流路L1は第1の酸化室R1の第1の上流ダンパ 23と第1の酸化触媒21の間に接続され、流路L2は第2の酸化室R2の第2 の上流ダンパ24と第2の酸化触媒22との間に接続されている。流路L1上に はダンパ30が、また流路L2上にはダンパ31が配設されている。ダンパ30 は、燃焼炉27で生成された性能回復ガスを第1の酸化室R1へ供給するか否か を制御する。また、ダンパ31は、燃焼炉27で生成された性能回復ガスを第2 の酸化室R2へ供給するか否かを制御する。図1は第1のダンパ30が閉じ、か つ第2のダンパ31が開いており、燃焼炉27で生成された性能回復ガスは第2 の酸化室R2へ供給される。また、図2は第1のダンパ30が開き、かつ第2の ダンパ31が閉じており、燃焼炉27で生成された性能回復ガスは第1の酸化室 R 1 へ供給される。焼却炉 2 7 で生成される性能回復ガスは、ブロア 2 8 及びブ ロア29によって流路Laに供給される。以上のように、触媒酸化装置6は、第 1及び第2の酸化触媒21、22に対して性能回復ガスを選択的に供給する手段 を備えている。

#### [0033]

触媒酸化装置本体20の第1の酸化触媒21と第1の下流ダンパ25の間には

流路L3が接続され、また触媒酸化装置本体20の第2の酸化触媒22と第2の下流ダンパ26の間に流路L4が接続されている。流路L3上にはダンパ32が、また流路L4上にはダンパ33が配設されている。流路L3と流路L4は合流して流路Lbを形成する。流路Lbは冷却塔34に接続されている。

#### [0034]

ダンパ32は、第1の酸化触媒21を通過した排ガスが流路L3、Lbを介して冷却塔34に供給されるのを阻止するか、又は第1の酸化触媒21を通過した性能回復ガスを流路L3、Lbを介して冷却塔34に供給するかを選択的に制御する。同様に、ダンパ33は、第2の酸化触媒22を通過した排ガスが流路L4、Lbを介して冷却塔34に供給されるのを阻止するか、又は第2の酸化触媒22を通過した性能回復ガスを流路L4、Lbを介して冷却塔34に供給するかを選択的に制御する。

図1は、ダンパ32が閉じている一方、ダンパ33が開いているために、第1の酸化触媒21を通過した排ガスが冷却塔34へ流入するのが阻止されるとともに、第2の酸化触媒22を通過した性能回復ガスは冷却塔34へ流入する状態を示している。一方、図2は、ダンパ32が開いている一方、ダンパ33が閉じているために、第1の酸化触媒21を通過した性能回復ガスを冷却塔34へ供給するとともに、第2の酸化触媒22を通過した排ガスの冷却塔34への流入を阻止する状態を示している。

#### [0035]

流路Lbには冷却塔34、さらには集塵機35が接続されている。流路Lbを流れてくる性能回復ガスは、冷却塔34で例えば70~90 $^{\circ}$ 程度に冷却された後に集塵機35に導入される。性能回復ガス中に含まれるS $^{\circ}$ 3及びN  $^{\circ}$ 4、この過程で分離、除去される。集塵機35は、公知の湿式集塵機を用いることができる。

冷却塔34及び集塵機35には流路Lc及び流路Ldが接続されている。流路 Lcは、熱交換器7と脱硫吸収塔8とを繋ぐ流路Leに接続されている。また、 流路Ldは、脱硫吸収塔8に接続されている。したがって、SO3及びNH3が分 離、除去された性能回復ガスは、流路Leを介して脱硫吸収塔8に供給されると ともに、分離除去されたSO3及びNH3は、排液として脱硫吸収塔8の下流に配置された石膏分離手段11に供給される。石膏分離手段11には、脱硫吸収塔8からの排液も供給され、集塵機35からの排液と混合して所定の処理をすることにより、石膏を分離する。なお、集塵機35からの排液は、脱硫吸収塔8に直接供給してもよい。

## [0036]

触媒酸化装置 6 は、以上の構成を有しているために、第 1 の酸化触媒 2 1 で排 ガス中に含まれる水銀を塩化水銀に酸化する処理を行うと同時に、第 2 の酸化触 媒 2 2 の再生処理を行うことができる。図 1 は、この状態を示している。また逆 に、第 1 の酸化触媒 2 1 の再生処理を行うと同時に、第 2 の酸化触媒 2 2 で排ガ ス中に含まれる水銀を塩化水銀に酸化する処理を行うこともできる。図 2 は、こ の状態を示している。

## [0037]

排ガス処理システム 1 が稼動している間、触媒酸化装置 6 を動作させるパターンは複数存在する。図 3 及び図 4 を用いて 2 つのパターンを説明する。なお、前述したように、酸化性能の回復(以下、再生)は、性能の劣化に比べて短時間で完了することができるので、このことを前提とする。

図3は、第1の酸化触媒21と第2の酸化触媒22で交互に水銀の酸化処理を行うパターンを示している。このパターンは、図3に示すように、排ガス処理システム1が稼動を開始した時点で、第1の酸化触媒21を用いて水銀の酸化処理を開始する。このとき、第2の酸化触媒22は、待機状態にある。なお、待機状態とは、酸化処理及び再生処理のいずれをも行わないことを言う。酸化性能が劣化することが予想される所定時間経過した後に、第1の酸化触媒21を用いた水銀の酸化処理を終了すると共に、第2の酸化触媒22を用いた水銀の酸化処理を開始する。同時に、第1の酸化触媒21は、再生処理を開始する。所定時間の再生処理が終了した後に、第1の酸化触媒21は待機状態となる。第2の酸化触媒22による所定時間の酸化処理が終了した後に、第2の酸化触媒22は再生処理に移行する。同時に、酸化処理は第1の酸化触媒21が行う。以後、同様の処理を繰り返すことにより、触媒酸化装置6で連続的に水銀の酸化処理を行いつつ、

第1の酸化触媒21又は第2の酸化触媒22の再生処理を行うことができる。

[0038]

図4は、第1の酸化触媒21と第2の酸化触媒22とが、同時に水銀の酸化処理を行うことのできるパターンを示している。

このパターンは、図4に示すように、排ガス処理システム1が稼動を開始した時点で、第1の酸化触媒21を用いて水銀の酸化処理を開始する。このとき、第2の酸化触媒22は、待機状態にある。ここまでは、図3に示したパターンと同様である。図4のパターンは、第1の酸化触媒21による酸化処理が行われている最中に第2の酸化触媒22による酸化処理を開始する。したがって、第1の酸化触媒21及び第2の酸化触媒22が同時に酸化処理を行うことができる。第1の酸化触媒21は、所定時間の酸化処理が終了した後に、再生処理に移行する。第2の酸化触媒22は、第1の酸化触媒21の再生処理が完了するまでの間、酸化処理を継続し、その後再生処理に移行する。第1の酸化触媒21は再生処理が終了した後に、待機することなく、酸化処理を開始する。以後、同様の処理を繰り返す。

図4に示すパターンは、第1の酸化触媒21及び第2の酸化触媒22で同時に 水銀の酸化処理を行うことができるので、高い酸化処理の性能を維持することが できる。特に、第1の酸化触媒21(第2の酸化触媒22)の酸化性能が劣化し た後に、再生処理がなされた酸化性能の高い第2の酸化触媒22(第1の酸化触 媒21)を用いて酸化処理を行うので、安定した酸化性能を得ることができる。

[0039]

以上、2つのパターンについて説明したが、本発明はこの2つのパターンに限 らず、他の如何なるパターンによる酸化処理・再生処理を行うことができること は言うまでもない。

また、以上では、時間を管理することにより酸化処理、再生処理の切り換えを行うこととして説明した。この場合、第1の上流ダンパ23、第2の上流ダンパ24、第1の下流ダンパ25、第2の下流ダンパ26、ダンパ30~33の動作を、別途設けるタイマによって制御すればよい。また、例えば、脱硫吸収塔8の下流に水銀濃度計を設け、その濃度に基づいて酸化処理、再生処理の切り換えを

行うこともできる。

これ以外にも、本発明の主旨を逸脱しない限り、上記実施の形態で挙げた構成を取捨選択し、あるいは他の構成に適宜変更することが可能である。

## [0040]

## <第2の実施の形態>

第2の実施の形態による排ガス処理システムを図5〜図7に基づいて説明する

第2の実施の形態による排ガス処理システムは、第1の実施の形態による排ガス処理システム1と基本的な構成は一致しており、触媒酸化装置の部分のみが相違している。したがって、以下ではこの相違点を中心として説明する。なお、以下では、第1の実施の形態と同一部分については、第1の実施の形態の符号を引用する。

#### [0041]

第2の実施の形態による排ガス処理システムは、各々独立して酸化処理を行う ことのできる4つの酸化触媒を設けている。図5は、酸化触媒装置の主要部たる 触媒酸化装置本体40の透過斜視図である。

触媒酸化装置本体40は、上端開口より集塵機5を経た排ガスが流入する。また、酸化処理が施された排ガスは、触媒酸化装置本体40の下端開口より熱交換器7に向けて排出される。なお、上端、下端はあくまで図5上の位置を特定しているにすぎない。

#### [0042]

触媒酸化装置本体40は、仕切り壁W1~W3によって4つの酸化室R1~R4に仕切られている。酸化室R1~R4には、各々第1の酸化触媒41~第4の酸化触媒44が配設されている。

第1の酸化触媒41の上流側には第1の上流ダンパ45a,45bが、また、第1の酸化触媒41の下流側には第1の下流ダンパ49a,49bが配設されている。第2の酸化触媒42の上流側には第2の上流ダンパ46a,46bが、また、第2の酸化触媒42の下流側には第2の下流ダンパ50a,50bが配設されている。第3の酸化触媒43の上流側には第3の上流ダンパ47a,47bが

、また、第3の酸化触媒43の下流側には第3の下流ダンパ51a,51bが配設されている。第4の酸化触媒44の上流側には第4の上流ダンパ48a,48bが、また、第4の酸化触媒44の下流側には第4の下流ダンパ52a,52bが配設されている。

## [0043]

第1の上流ダンパ45a,45b、第2の上流ダンパ46a,46b、第3の上流ダンパ47a,47b、第4の上流ダンパ48a,48bは、第1の実施の形態の第1の上流ダンパ23(第2の上流ダンパ24)と同様に、各々、第1の酸化触媒41、第2の酸化触媒42、第3の酸化触媒43及び第4の酸化触媒44への集塵機5を経た排ガスの供給を制御する。また、第1の上流ダンパ45a,45b、第2の上流ダンパ46a,46b、第3の上流ダンパ47a,47b、第4の上流ダンパ48a,48bは、各々、第1の酸化触媒41、第2の酸化触媒42、第3の酸化触媒43及び第4の酸化触媒44への燃焼炉27からの性能回復ガスの供給を制御する。

#### [0044]

第1の下流ダンパ49a,49b、第2の下流ダンパ50a,50b、第3の下流ダンパ51a,51b及び第4の下流ダンパ52a,52bは、各々、第1の酸化触媒41、第2の酸化触媒42、第3の酸化触媒43及び第4の酸化触媒44を通過した排ガスを熱交換器7に向けて排出するか、又は第1の酸化触媒41、第2の酸化触媒42、第3の酸化触媒43及び第4の酸化触媒44を通過した性能回復ガスを後述する冷却塔34に向けて排出するかを制御する。

#### [0045]

触媒酸化装置本体40には、ダクト53及びダクト54が接続されている。ダクト53は燃焼炉27に接続されており、ダクト54は冷却塔34に接続されている。燃焼炉27で生成された性能回復ガスは、ダクト53から流入しかつダクト54から排出される。

ダクト53は、第1の上流ダンパ45a, 45b、第2の上流ダンパ46a, 46b、第3の上流ダンパ47a, 47b、第4の上流ダンパ48a, 48bと、第1の酸化触媒41、第2の酸化触媒42、第3の酸化触媒43及び第4の酸

化触媒44との間に接続されている。また、ダクト54は、第1の酸化触媒41、第2の酸化触媒42、第3の酸化触媒43及び第4の酸化触媒44と、第1の下流ダンパ49a,49b、第2の下流ダンパ50a,50b、第3の下流ダンパ51a,51b及び第4の下流ダンパ52a,52bの間に接続されている。

## [0046]

図6は、触媒酸化装置本体40に対するダクト53及びダクト54の接続状態を概念的に示す平面図である。図6に示すように、ダクト53はL1~L4の4つの流路、またダクト54はL5~L8の4つの流路に仕切られている。流路L1~L4には、各々、ダンパ55~58が配設され、また流路L5~L8には、各々、ダンパ59~62が配設されている。ダンパ55~58は、各々、第1の酸化触媒41~第4の酸化触媒44~の性能回復ガスの流入を制御する。ダンパ59~62は、各々、第1の酸化触媒41~第4の酸化触媒44からの性能回復ガスの流出を制御する。

#### [0047]

図5及び図6において、第1の上流ダンパ45a, 45b及び第1の下流ダンパ49a, 49bが閉じているが、第2の上流ダンパ46a, 46b及び第2の下流ダンパ50a, 50b、第3の上流ダンパ47a, 47b及び第3の下流ダンパ51a, 51b、第4の上流ダンパ48a, 48b及び第4の下流ダンパ52a, 52bは開いている。また、ダンパ55及び59は開いているが、ダンパ56, 57, 58, 60, 61及び62は閉じている。したがって、図5及び図6においては、集塵機5から流入した排ガスは、第2の酸化触媒42~第4の酸化触媒44によって含まれる水銀が酸化処理された後に、熱交換器7に向けて排出される。また、ダクト53に流入した性能回復ガスは、流路L1、第1の酸化触媒41及び流路L5を通過する過程で、第1の酸化触媒41を再生処理する。

#### [0048]

図5及び図6に示した触媒酸化装置本体40を動作させるパターンを図7及び図8に基づいて説明する。

図7は、第1の酸化触媒41~第4の酸化触媒44の4つの酸化触媒を用いて酸化処理及び再生処理を連続的に行うパターンであり、第1の実施の形態におい

ページ: 20/

て図4で説明したパターンと同様のものである。このパターンは、4つの酸化触媒のうちの3つの酸化触媒を同時に用いて酸化処理を行うことができる。

#### [0049]

図8は、第1の酸化触媒41を常に待機状態としておき、第2の酸化触媒42~第4の酸化触媒44の3つの酸化触媒で酸化処理及び再生処理を連続的に行うパターンを示している。第1の酸化触媒41は、第2の酸化触媒42~第4の酸化触媒44のいずれかが使用不能となった際のバックアップとして、待機状態にしておく。以上のように、本発明は配設した第1の酸化触媒41~第4の酸化触媒44の全てを酸化処理、再生処理に使用することを必須とするものではない。

### [0050]

### <実験例>

最後に、性能劣化まで要した時間の1/3程度の時間で酸化触媒の性能を回復できることを確認した実験を説明する。

図9に実験装置を示す。実験装置は、重油を燃焼する燃焼炉70を有する。燃焼炉70で発生した排ガスは、4つの酸化触媒77~80が所定間隔隔でて配設された酸化処理室76に導入される。酸化処理室76に導入される排ガスには、 $SO_2$ 、HC1及び $NH_3$ が添加される。また、実験装置は、水銀蒸気発生器72を有しており、ここで発生した水銀蒸気は酸化処理室76に導入される排ガスに添加される。水銀蒸気発生器72は、恒温槽74内に水銀を収容する容器73を保持するとともに、容器73に $N_2$ を吹き込む構成を有している。以上のとおり、燃焼炉70で発生した排ガスに、 $SO_2$ 、HC1及び $NH_3$ 、さらに水銀蒸気を添加することにより、実験用の模擬ガスを生成した。

#### [0051]

実験は、 $SO_2$ 、HCI、 $NH_3$ 及び水銀蒸気を排ガスに添加して所定時間酸化処理室76に導入する条件1、その後、 $SO_2$ 、HCI、 $NH_3$ 及び水銀蒸気の添加を停止して燃焼炉70で発生した排ガスのみを所定時間だけ酸化処理室76に導入する条件2の2つの条件とした。ヒータ81により、条件1は160℃、条件2は350℃の温度になるように調整した。実験の経過時間と温度の関係を図10に、また他の実験条件を表1に示す。

[0052]

## 【表 1】

条件		条件1	条件2
内容		酸化処理	再生処理
圧力		常圧	常圧
添加物	H <sub>2</sub> O ;%(wet)	12	12
	CO <sub>2</sub> ;%(dry)	13	13
	O <sub>2</sub> ;%(dry)	4	4
	N <sub>2</sub> ;%(dry)	71	71
	HCl ;ppm(dry)	10	0
	SO <sub>2</sub> ;ppm(dry)	500	0
	$NH_3$ ; $ppm(dry)$	10	0
	$Hg ; \mu g/m^3 N(dry)$	30	0
温度 (℃)		160	350
SV (h <sup>-1</sup> )		6000	
触媒		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	
保持時間(h)		23	昇温;2.5 再生;4

## [0053]

条件1及び条件2の間に、酸化処理室76のS2~S5内の塩化水銀濃度の変動を測定した。その結果を図11に示す。

図11に示すように、酸化処理の時間の経過に伴って塩化水銀の濃度が低下し、酸化触媒の性能が劣化することがわかる。ただし、酸化処理を行った時間が23時間であるのに対して、6.5時間の再生処理時間で塩化水銀の濃度が当初の値まで回復している。このように、高温の再生ガスを酸化触媒に通気させることで、短時間で酸化触媒の再生を行うことができることが確認された。

## [0054]

### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、300℃以下の低温域で水銀を酸化す

ることを前提とし、かつ連続操業においても水銀の除去性能の劣化を抑制することのできる排ガス処理方法、排ガス処理システムを提供する。

## 【図面の簡単な説明】

- 【図1】 第1の実施の形態における排ガス処理システムの構成を示すフローチャートである。
- 【図2】 第1の実施の形態における排ガス処理システムの構成を示すフローチャートである。
- 【図3】 第1の実施の形態における排ガス処理システムの稼動状態の一例 を示すタイミングチャートである。
- 【図4】 第1の実施の形態における排ガス処理システムの稼動状態の他の 例を示すタイミングチャートである。
- 【図5】 第2の実施の形態における排ガス処理システムの触媒酸化装置本体の構成を示す透過斜視図である。
- 【図 6 】 第 2 の実施の形態における排ガス処理システムの触媒酸化装置本体の構成を示す透過図である。
- 【図7】 第2の実施の形態における排ガス処理システムの稼動状態の一例を示すタイミングチャートである。
- 【図8】 第2の実施の形態における排ガス処理システムの稼動状態の他の 例を示すタイミングチャートである。
- 【図9】 本発明の効果を確認する実験を行った装置の構成を示すフローチャートである。
  - 【図10】 本発明の効果を確認する実験の条件を示す図である。
  - 【図11】 本発明の効果を確認する実験の結果を示すグラフである。
  - 【図12】 従来の排ガス処理システムの構成を示すフローチャートである
- 【図13】 特開2003-53142号公報に開示された排ガス処理システムの構成を示すフローチャートである。

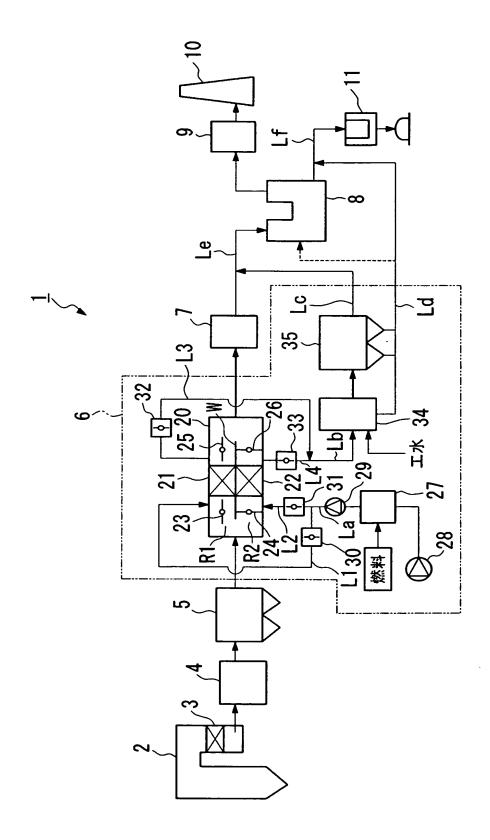
## 【符号の説明】

1…排ガス処理システム、2…ボイラ、3…脱硝装置、4…エアヒータ、5…集

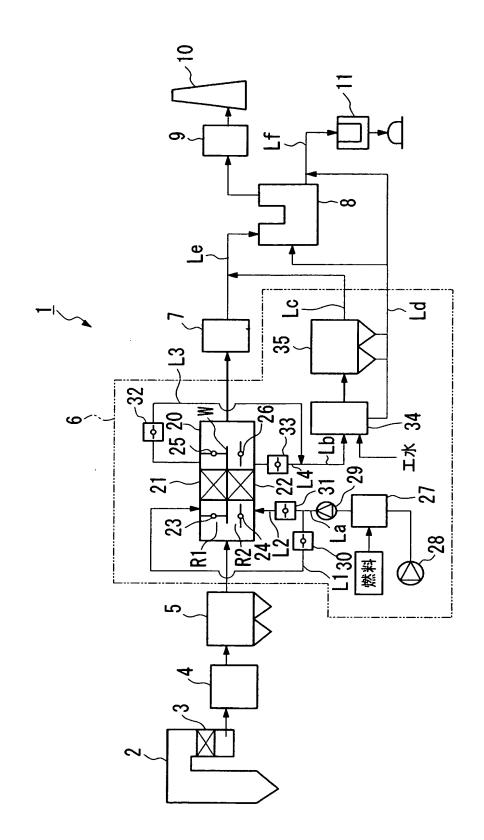
塵機、6 …触媒酸化装置、7 …熱交換器、8 …脱硫吸収塔、9 …再加熱器、10 …煙突、11 …石膏分離手段、20 …触媒酸化装置本体、21 …第1の酸化触媒、22 …第2の酸化触媒、23 …第1の上流ダンパ、24 …第2の上流ダンパ、25 …第1の下流ダンパ、26 …第2の下流ダンパ、27 …燃焼炉、28,29 …ブロア、30,31,32,33 …ダンパ、34 …冷却塔、35 …集塵機、40 …触媒酸化装置本体、41 …第1の酸化触媒、42 …第2の酸化触媒、43 …第3の酸化触媒、44 …第4の酸化触媒、45 a,45 b …第1の上流ダンパ、46 a,46 b …第2の上流ダンパ、47 a,47 b …第3の上流ダンパ、48 a,48 b …第4の上流ダンパ、49 a,49 b …第1の下流ダンパ、50 a,50 b …第2の下流ダンパ、51 a,51 b …第3の下流ダンパ、52 a,52 b …第4の下流ダンパ、53,54 … ダクト、55,56,57,58,59,60,61,62 … ダンパ、R1,R2,R3,R4 …酸化室、W,W1,W2.W3 … 仕切り壁

# 【書類名】 図面

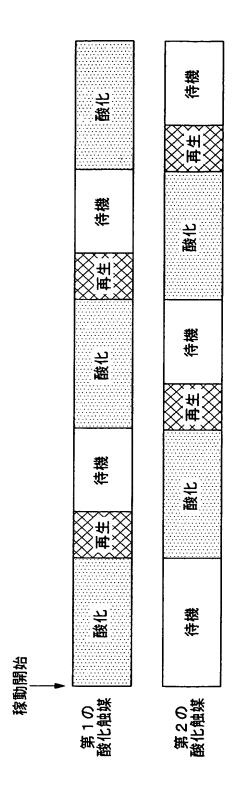
# 【図1】



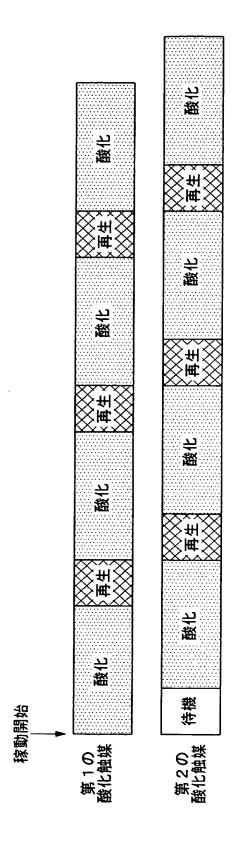
【図2】



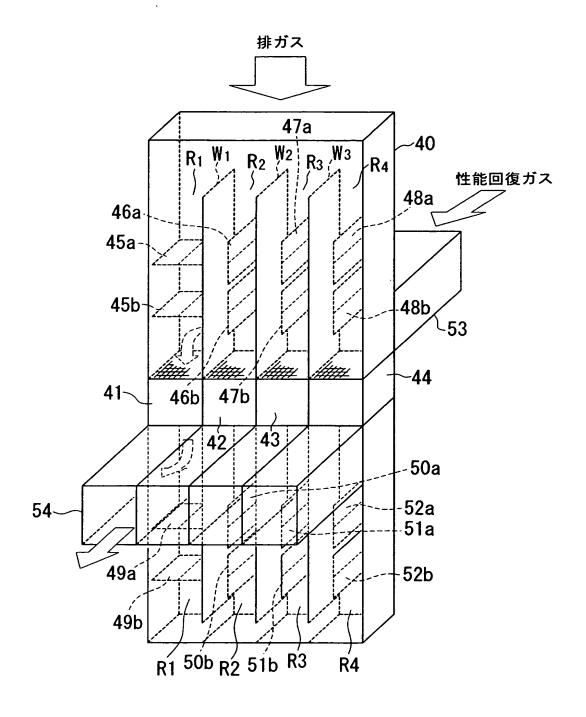
【図3】



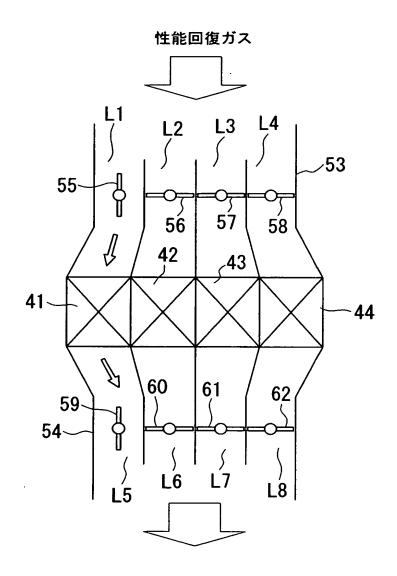
【図4】



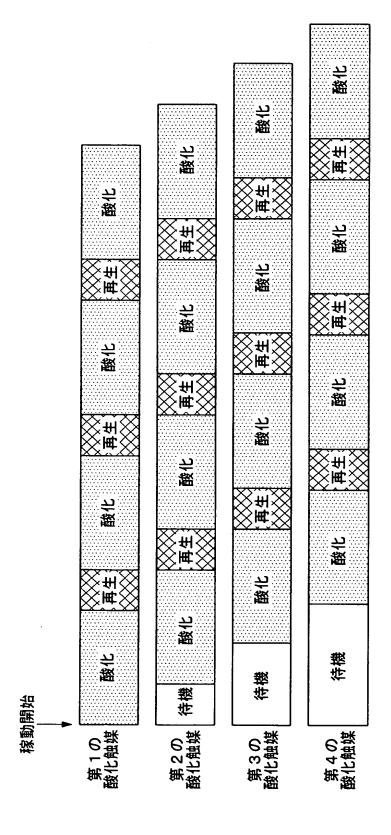
【図5】



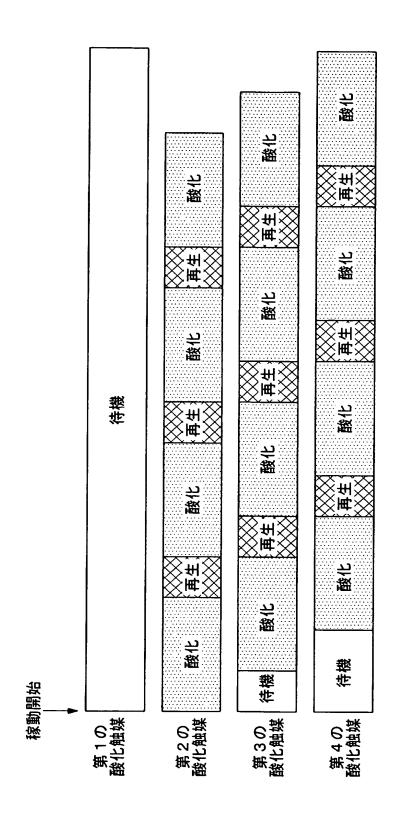
【図6】



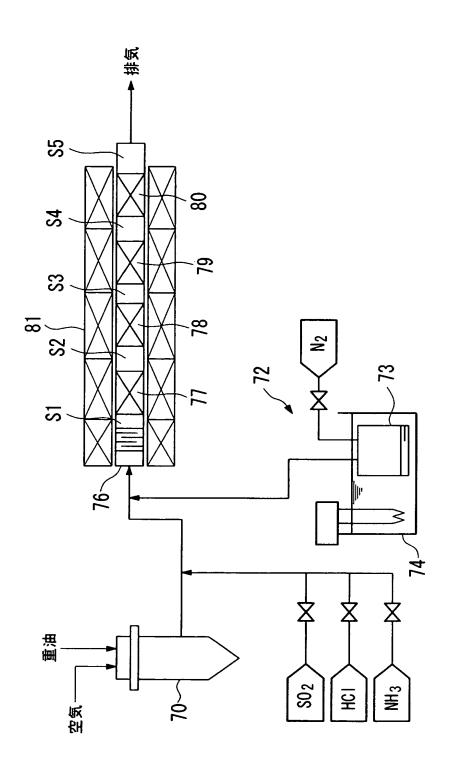
【図7】



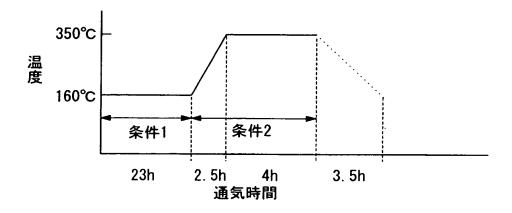
【図8】



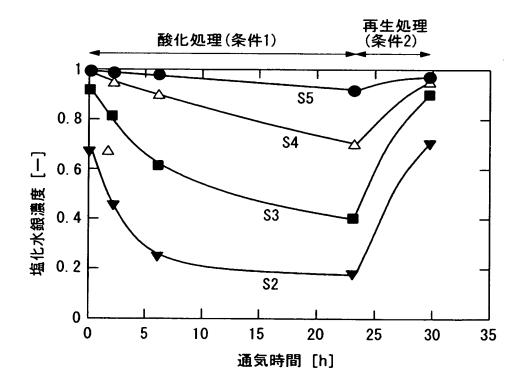
【図9】



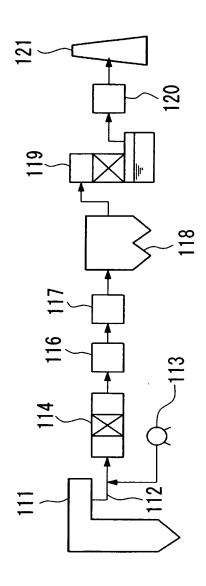
【図10】



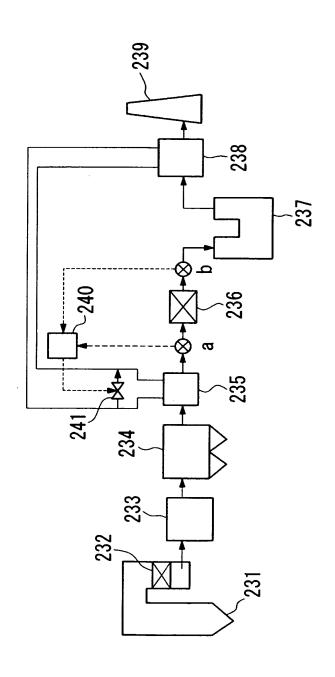
# 【図11】



【図12】



【図13】



ページ: 1/E

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 300℃以下の低温域で水銀を酸化することを前提とし、かつ連続操業においても水銀の除去性能の劣化を抑制することのできる排ガス処理方法の提供を課題とする。

【解決手段】 燃焼排ガスに含まれる金属水銀を塩化水銀に変える酸化処理と、塩化水銀を水に溶解させることにより燃焼排ガスから水銀を除去する水銀除去処理とを含む排ガス処理方法であって、酸化処理を行う酸化触媒を複数設け、酸化処理を行っている間に、少なくとも一つの酸化触媒は酸化処理の対象とせずに触媒性能回復処理を行う。

【選択図】 図3

# 特願2003-139212

# 出願人履歴情報

## 識別番号

[000006208]

1. 変更年月日

1990年 8月10日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

氏 名

三菱重工業株式会社

2. 変更年月日

2003年 5月 6日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区港南二丁目16番5号

氏 名

三菱重工業株式会社